

d'un mélange de parties égales d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentrés, et on secoue le tout : avec la Caparrapi, il se produit une coloration rouge écarlate; avec le Gurgun, la coloration est rouge pourpre qui quelques minutes après devient violette; le Copahu prend une couleur brune jaunâtre et laisse un dépôt cristallin;

2° Dans un tube à essai on place environ 10 centimètres cubes d'une lessive de soude très étendue, d'ammoniaque ou d'eau de chaux, on ajoute quelques gouttes du baume et l'on secoue : l'émulsion formée prend une couleur rouge orange plus ou moins intense, selon la teinte de l'huile de Caparrapi essayée, et il n'y aura pas de coloration avec l'huile blanche, mais, dans ce cas, si l'on sépare le liquide alcalin et qu'on le neutralise avec un acide, on obtiendra immédiatement une cristallisation blanche et abondante.

Avec les baumes de Copahu et de Gurgun, il ne se produit rien de semblable.

J'espère recevoir bientôt une certaine quantité de cette huile; je me propose alors d'en compléter l'étude et de déterminer sa constitution chimique.

SUR LA CONSTITUTION CHIMIQUE DES OXYDASES,

PAR M. GABRIEL BERTRAND.

Les nombreuses synthèses réalisées de nos jours, grâce aux progrès de la chimie, ont prouvé que les mêmes lois régissent les transformations de la matière chez les êtres vivants et chez les corps bruts. Cependant, quand nous reproduisons un sucre, un alcaloïde ou quelque autre principe immédiat, nous utilisons des agents, comme la potasse ou l'acide sulfurique, dont l'énergie est incompatible avec l'existence du protoplasma. Il faut donc que celui-ci dispose de réactifs moins violents que les nôtres, mais cependant très efficaces. Ces réactifs sont les ferments solubles. On en a distingué déjà un assez grand nombre d'espèces, qu'on a réunies en plusieurs groupes, les diastases et les oxydases, par exemple. Ces ferments solubles sont des substances très fragiles et l'on n'a pas encore pu les isoler complètement ni établir leur composition avec certitude. On sait seulement, sans pouvoir se l'expliquer, qu'à des doses infimes, ils provoquent la décomposition ou la combinaison de quantités relativement énormes de matières, et que les moindres influences (chaleur, lumière, etc.) modifient et détruisent cette propriété. C'est dire l'intérêt qui s'attache à l'étude de ces substances, surtout quand on cherche à pénétrer le problème de la vie. A ce point de vue aussi, les résultats qu'on obtient en examinant l'action oxydante des sels manganoux, en présence de l'air, mérite d'être

signalée. Elle conduit, en effet, à une interprétation très vraisemblable de la constitution chimique des oxydases.

C'est en poursuivant les recherches qui ont été exposées antérieurement⁽¹⁾ sur l'intervention du manganèse dans les oxydations provoquées par la laccase, que j'ai été conduit à rechercher si les sels manganoux n'avaient pas par eux-mêmes une action oxydante, s'ils n'étaient pas capables de fixer l'oxygène gazeux sur certains corps organiques.

L'expérience a montré qu'il en est bien ainsi. Tous les sels manganoux que j'ai essayés possèdent la propriété de fixer l'oxygène libre sur l'hydroquinone, le pyrogallol, la résine de gayac (acide गयाconique) et beaucoup d'autres corps analogues. La solution prend une couleur différente, en rapport avec le composé organique mis en expérience, et l'intensité de cette coloration varie elle-même suivant l'acide du sel utilisé; dans certains cas, il se produit un précipité cristallin, par exemple avec l'hydroquinone, mais, toujours, le phénomène général reste le même : le sel manganoux agit par sa présence et c'est l'oxygène renfermé dans le ballon où se fait l'expérience qui se porte sur la substance organique.

En agitant dans un ballon de 250 centimètres cubes un mélange de :

Hydroquinone	1 gramme
Eau	100 cent. cube
Manganèse, sous forme de sel	0 gr. 100

j'ai trouvé, après vingt-quatre heures, que le volume d'oxygène absorbé était :

	cc.
Avec l'azotate de manganèse	1,5
— le sulfate	1,6
— le chlorure	1,8
— le formiate	7,4
— le benzoate	15,3
— l'acétate	15,7
— le salicylate	16,3
— le lactate	17,6
— le gluconate	21,6
— le succinate	22,1

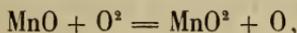
Avec le gluconate, les cristaux de quinhydrone ont apparu après deux heures; le salicylate déterminait aussi la production de quinhydrone, mais beaucoup plus lentement. Avec les autres sels, même le succinate, il ne s'en est pas formé. La nature de l'acide semble donc agir à la fois sur l'intensité et sur le sens de l'oxydation.

(1) *Bull. du Muséum*, p. 173-176 (1897).

Voici, maintenant, comment on peut expliquer cette fixation de l'oxygène par l'intermédiaire des sels manganeux. En solution aqueuse, le sel est d'abord hydrolysé, c'est-à-dire transformé, par fixation d'eau, en un mélange d'acide libre et de protoxyde de manganèse :

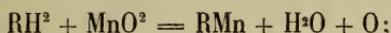


Or, le protoxyde de manganèse est un corps très altérable qui s'oxyde spontanément au contact de l'air. Cette propriété est même exploitée industriellement, dans le procédé Weldon, pour la régénération du bioxyde servant à préparer le chlore. Au cours de cette oxydation, la molécule d'oxygène libre O^2 est nécessairement scindée en deux atomes, atomes non saturés et par conséquent plus actifs; l'un d'eux se porte sur une molécule de protoxyde de manganèse pour donner du bioxyde :



tandis que l'autre peut se fixer indifféremment sur une molécule de protoxyde ou sur un autre corps oxydable, tel que l'hydroquinone, qui, seul, résisterait au contact de l'oxygène moléculaire.

Mais alors, il y a en présence de l'acide libre, du bioxyde de manganèse et le reste du corps oxydable. Grâce à ce dernier, dont la chaleur d'oxydation s'ajoute à celle de formation du sel manganoux, il y a réaction entre l'acide et le bioxyde :



un second atome d'oxygène se fixe sur une nouvelle quantité d'hydroquinone et le sel primitif est régénéré.

Il suit de là qu'un poids déterminé de sel manganoux peut oxyder, aux dépens de l'air, un poids illimité d'hydroquinone ou de tout autre corps pareillement oxydable. Si l'on observe maintenant (d'après le tableau ci-dessus) que ce sont les sels dans lesquels l'affinité de l'acide pour le métal est la plus faible, c'est-à-dire les sels à acide organique et surtout ceux à acide organique de poids moléculaire élevé, qui agissent le plus énergiquement sur l'hydroquinone; si l'on rapproche d'autre part tous ces résultats de ceux que j'ai signalés dans ma dernière note, on sera conduit à regarder les oxydases comme des combinaisons spéciales du manganèse dans lesquelles le radical acide, probablement de nature protéique et variable avec le ferment considéré, aurait juste l'affinité nécessaire pour maintenir le métal en dissolution, c'est-à-dire sous la forme la plus propice au rôle qu'il doit remplir. Le manganèse serait donc, dans cette conception, le véritable élément actif de l'oxydase, celui qui fonctionne à la fois comme activateur et comme convoyeur de l'oxygène; la nature albuminoïde,

de son côté, apporterait au ferment les autres caractères, ceux qui se manifestent par l'analyse élémentaire, l'action des réactifs (alcool, sels) et des agents physiques (chaleur, dialyse.)

DOSAGE DE PETITES QUANTITÉS D'ALCOOL MÉTHYLIQUE,
D'ALDÉHYDE FORMIQUE, D'ACIDE FORMIQUE ET DE GLUCOSE,

PAR M. NICLOUX.

(LABORATOIRE DE M. LE PROFESSEUR GRÉHANT.)

J'ai indiqué l'année dernière⁽¹⁾ un procédé de dosage de l'alcool dans des solutions n'en renfermant que de 1/500 à 1/3000, basé sur la réduction du bichromate de potasse par l'alcool en présence d'acide sulfurique. Une application de ce procédé a été faite par le professeur Gréhan, mon maître, pour déterminer la quantité d'alcool éliminée par l'organisme après une intoxication profonde, ainsi que la quantité fixée par le sang lorsqu'on fait arriver l'alcool en vapeur dans le poumon⁽²⁾.

Cette réduction de bichromate en milieu fortement acide étant théoriquement commune à tous les composés organiques à fonction réductrice ou simplement oxydable, je donnerai dans cette note l'application du procédé à quelques composés dont le dosage présente un certain intérêt tant au point de vue chimique qu'au point de vue physiologique.

J'ajouterai pourtant, et c'est là un inconvénient du procédé que tous les corps dont il est question ci-dessous, pour être dosés exactement, doivent être seuls dans les solutions à analyser, toute autre matière organique étant susceptible de donner la même réaction; en revanche, si ces causes d'erreur sont éliminées, le dosage dans les solutions très diluées est d'une exactitude que ne peut donner actuellement aucune autre méthode.

Aldéhyde formique. — On commence par préparer de l'aldéhyde formique pur en distillant des dissolutions plus ou moins concentrées d'aldéhyde du commerce lesquelles contiennent toujours de l'alcool méthylique; l'alcool distillant très vite, passe d'abord, et les dernières portions de liquide distillé constituent des solutions d'aldéhyde pure moyennement concentrées (4 à 5 p. 100).

Ces solutions sont dosées par le procédé de Brochet et Cambier⁽³⁾. (*Dosage*

⁽¹⁾ *Soc. Biologie*, 10^e série, t. III, p. 841, 25 juillet 1896. Voir aussi *Journal de pharmacie et de chimie*, 1^{er} mai 1897.

⁽²⁾ *Soc. Biologie*, 10^e série, t. III, 25 juillet 1896.

⁽³⁾ *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XIII, p. 402 (1895).